

Faculté de Médecine et de Pharmacie

RELATIONS

ENTRE

LA CONTAMINATION DE L'EAU, L'ABSORPTION D'OXYGÈNE
et l'Influence de la température sur l'Azote organique

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 21 Novembre 1903

PAR

Joannès DURUPT

Pharmacien de 4^e classe

Ex-préparateur de Pharmacologie à la Faculté

Pharmacien adjoint des Hôpitaux de Lyon

Né à Saint-Genest-Lerpt (Loire), le 18 mai 1878

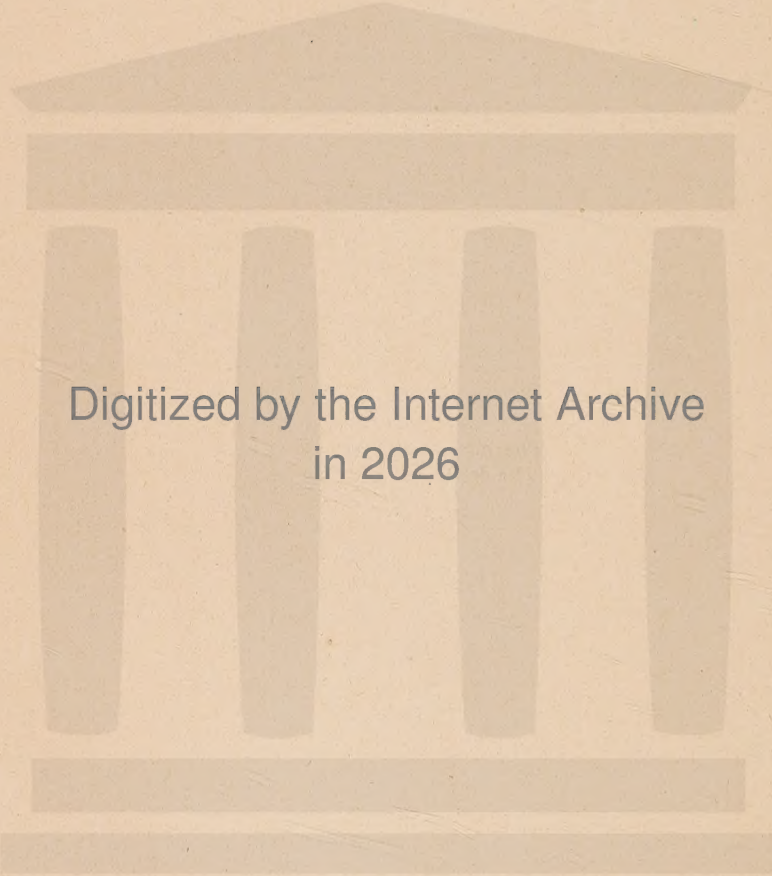


LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée, 8

—
1903



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Faculté de Médecine et de Pharmacie

RELATIONS

ENTRE

LA CONTAMINATION DE L'EAU, L'ABSORPTION D'OXYGÈNE
et l'Influence de la température sur l'Azote organique

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 21 Novembre 1903

PAR

Joannès DURUPT

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-préparateur de Pharmacologie à la Faculté

Pharmacien adjoint des Hôpitaux de Lyon

Né à Saint-Genest-Lerpt (Loire), le 18 mai 1878



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée, 8

—
1903

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET.
LACASSAGNE.

DOYEN.
ASSESEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU

Professeurs

MM.

Cliniques médicales.	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. JABOULAY.
Cliniques chirurgicales.	X.
Clinique obstétricale et Accouchements	GAYET.
Clinique ophtalmologique.	GAILLETON.
Cliniques des maladies cutanées et syphilitiques.	HUGOUNENQ.
Clinique des maladies mentales.	PIERRET.
Clinique des maladies des enfants.	WEILL.
Physique médicale	MONOYER.
Chimie médicale et pharmaceutique.	HUGOUNENQ.
Chimie organique et Toxicologie	GAZENEUVE.
Matière médicale et Botanique.	BEAUVISAGE
Parasitologie	LORTET.
Anatomie.	TESTUT.
Anatomie générale et Histologie.	RENAUT.
Physiologie.	MORAT.
Pathologie interne	TEISSIER
Pathologie externe	AUGAGNEUR.
Pathologie et Thérapeutique générales.	MAYET
Anatomie pathologique.	TRIPIER.
Médecine opératoire	POLLOSSON (Maurice).
Médecine expérimentale et comparée	ARLOING.
Médecine légale.	LACASSAGNE.
Hygiène	COURMONT (J.).
Thérapeutique	SOULIER.
Pharmacologie.	FLORENCE.

Professeur adjoint

Physiologie, cours complémentaire DOYON.

Chargés de cours complémentaires

Clinique des maladies des femmes.	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires	CHANDELUX. —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS. —
Propédeutique médicale	ROQUE. —
Propédeutique chirurgicale.	ROLLET. —
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN. —
Anatomie pathologique.	DEVIC. —
Accouchements.	FABRE. —
Matière médicale.	MOREAU. —
Anatomie topographique.	DURAND. —

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX.	SIRAUD.	BERARD.	VILLARD.
COLLET.	DURAND.	SAMBUC.	TIXIER.
BOYER.	PIC.	BORDIER.	FABRE.
BARRAL.	PAVIOT.	COURMONT (P.).	REGAUD.
MOREAU.	NOVE-JOSSERAND.	CHATIN.	CAUSSE, ch...
VALLAS.			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. FLORENCE, président : BARRAL, assesseur ;

MM. MOREAU et CAUSSE, agrégés.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Hommage d'affection et de reconnaissance.

A MON FRÈRE

Ingénieur civil des Mines.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le Professeur FLORENCE

A MONSIEUR H. CAUSSE

Chargé de cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon.

Avant d'aborder l'exposé de ce modeste travail, et à la veille de terminer nos études pharmaceutiques, c'est un devoir bien doux pour nous de remercier nos parents, pour le dévouement et la bonté qu'ils nous ont toujours témoignés.

A l'égard de nos maîtres de l'Université c'est une grande joie pour nous de pouvoir leur dire toute l'étendue de notre gratitude.

Parmi ceux-ci, il en est un dont le souvenir nous est bien cher, nous voulons parler du regretté professeur Crolas dont la bienveillance, les leçons autorisées et les trois années passées dans son laboratoire, à titre de préparateur, nous ont permis de mener à bien nos études pharmaceutiques.

En rappelant sa mémoire, nous sommes heureux de lui rendre un dernier hommage, faible tribut de notre reconnaissance.

Que M. le professeur Florence reçoive l'expression de notre gratitude pour la sympathie dont il nous a toujours fait preuve et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre thèse.

Merci également à MM. Moreau et Barral, professeurs agrégés, d'avoir bien voulu faire partie de notre jury, nous leur présentons ici nos sentiments respectueux.

Qu'il nous soit permis d'adresser tout spécialement à M. Causse, chargé de cours à la Faculté, sous la direction duquel nous avons travaillé, l'hommage de notre profonde gratitude ainsi que nos remerciements les plus sincères pour son entier dévouement et ses conseils autorisés.

En dehors de l'Université, que M. Aubert, pharmacien en chef de l'hospice de la Charité, dont nous sommes l'interne, reçoive l'expression de nos meilleurs sentiments.

INTRODUCTION

Notre travail comprend quatre parties :

Dans la première, nous indiquons sommairement l'origine de la contamination de l'eau par la matière organique, les transformations de celle-ci au sein de l'eau, ainsi que les procédés relatifs à sa détermination.

Dans la deuxième partie, qui a trait directement à notre travail, nous étudions comparativement, dans des conditions que nous énumérerons, l'absorption de l'oxygène tiré de l'eau oxygénée, d'une part par l'eau potable, d'autre part par l'eau contaminée.

Dans la troisième partie, nous montrerons l'influence de la température sur les variations de l'azote organique.

Enfin, dans la quatrième partie, nous exposerons les conclusions auxquelles nous ont conduit ces recherches.

CHAPITRE PREMIER

Un des facteurs les plus importants de la contamination de l'eau, est certainement sa teneur en matière organique.

La partie soluble dans l'eau a des origines diverses; apportée généralement par l'eau d'égout, elle peut être due à des infiltrations de toute nature. Elle est représentée par des acides gras et des matières albuminoïdes, lesquelles subissent au sein de l'eau l'action hydrolysante des enzymes ou diastases. Le soufre se détache de la molécule à l'état d'hydrogène sulfuré, les amides sont en partie hydratées, transformées d'abord en sels ammoniacaux, puis en sels de chaux et de magnésie avec mise en liberté d'ammoniaque.

Toutes ces substances restent en solution et représentent la matière organique primitive.

Suivant le milieu, la température, les conditions d'aération, plusieurs phénomènes interviennent :

Lorsque le milieu est entièrement anaréobie, envahi par les bactéries de la putréfaction, l'ammoniaque reste dans son état primitif; c'est le cas des eaux d'égout qui, en été, ne contiennent que de l'ammo-

niaque libre et sont dépourvues de composés oxygénés de l'azote.

Si l'eau souillée vient au contact de l'air, aussitôt commencent les réactions oxydantes.

L'hydrogène sulfuré, absorbé par des bactéries aérobies, probablement du genre des sulfuraires, est rejeté à l'état d'acide sulfurique, l'ammoniaque par un processus semblable, dû au *B. nitrificans*, est converti en acide azotique; enfin le composé organique restant après le départ plus ou moins complet de l'azote et du soufre est en partie assimilé, en partie brûlé et excrété par voie respiratoire sous forme d'acide carbonique.

Les acides ainsi formés, s'unissant à la chaux et à la magnésie, engendrent des sels correspondants qui viennent augmenter la dureté de l'eau. La teneur en sels calcaires et magnésiens, les formes dominantes pourraient servir de base, d'après Causse, pour établir ce que l'on nomme la contamination passée.

D'après le même auteur, la relation entre la contamination passée et la dureté s'observe dans les puits peu profonds creusés dans le calcaire, alimentés par des eaux de surface, riches en matières organiques, comme ceux que l'on trouve dans la plaine des Brotteaux et de Monplaisir à Lyon.

Il en est qui titrent jusqu'à 103° hydrotimétriques, la moyenne étant 60°; la dureté est due à un mélange de carbonates, sulfates, nitrates de calcium et de magnésium, auxquels il faut ajouter les combinaisons des acides gras avec ces mêmes terres alcalines.

Si nous envisageons maintenant le cas d'une eau

subissant des variations de température, les phénomènes suivants interviennent :

Lorsqu'elle sera élevée, en été par exemple, les bactéries oxydantes, débordées par des espèces nouvelles, mieux adaptées aux conditions de température, se retirent et cèdent la place ; à leur tour celles-ci apportent, avec un genre de vie différent, des composés nouveaux.

Les réactifs colorés indiquent le moment où a lieu cette substitution qui revient à la prédominance d'une nouvelle vie anaérobie. Le violet sulfureux n'est plus régénéré, le paradiazobenzène sulfuré accuse la présence des composés de la putréfaction.

L'hydrogène sulfuré rencontrant de l'ammoniaque libre, engendre du sulfure d'ammonium ; par son action sur les sels de fer toujours présents dans les eaux polluées, il formera du sulfure de fer ; par sa couleur noire, cette combinaison contribuera à donner à l'eau un aspect particulier ; en tant que sulfure peu stable, au contact de l'air il dégagera de l'hydrogène sulfuré qui communiquera à l'eau l'odeur et la saveur repoussante de pourriture ; une autre partie du même hydrogène sulfuré, agissant sur le carbonate calcaire, donnera du sulfure de calcium et ultérieurement un hyposulfite.

Ces réactions se passent constamment dans les égouts, ainsi qu'en témoignent l'odeur nauséabonde qui se dégage aux ouvertures et la couleur de l'eau qui en sort ; elles apparaissent fréquemment dans les puits peu profonds, toujours en été et après une période de sécheresse.

Dans un cours d'eau, surtout s'il est rapide, ces phénomènes passent inaperçus du fait de la dilution et du mouvement continu de l'eau qui ramène à la surface, au contact de l'air, les couches profondes et assure ainsi une oxydation au moins partielle des produits de la putréfaction.

Lorsque les matières organiques d'une eau sont oxydées, elles sont finalement ramenées à l'état de substances inorganiques. Leur carbone passe à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène forme de l'eau, l'azote donne de l'ammoniaque, de l'acide azoteux et de l'acide azotique.

L'hydrogène échappe ainsi au chimiste, mais les composés de l'azote peuvent être dosés et nous donner un moyen d'apprécier exactement la quantité de matières organiques que l'eau renfermait primitivement et qui a déjà subi l'hydrolyse. La somme des quantités d'azote, trouvé sous ces trois formes, c'est-à-dire AzH^3 , Az^2O^3 , Az^2O^5 , constitue une base nette et de haute valeur dans l'analyse des eaux : l'azote organique se rapportant à la contamination présente, l'azote inorganique total à la contamination passée de l'eau.

La quantité totale d'azote inorganique ne peut indiquer qu'une combustion de l'azote organique et, comme conséquence, une innocuité relative.

Il est évident que le caractère inoffensif d'une eau qui renferme beaucoup d'azote dépend entièrement de la forme sous laquelle se trouve l'élément ; or, celle-ci est en relation avec les conditions de température, d'aération, de filtration à travers un sol pro-

pice, etc., qui ont favorisé la transformation de la matière organique primitive ; si ces conditions font défaut pendant un certain temps, la contamination passée peut devenir présente, l'azote apparaît sous la forme organique et l'eau se chargera de produits nuisibles.

Cependant il arrive quelquefois que, par défaut d'oxygène atmosphérique, les matières organiques de l'eau sont oxydées aux dépens des azotates qu'elle contient, et parfois si les quantités sont dans des proportions convenables elles se détruisent mutuellement, ne laissant aucune trace de contamination.

Cette réduction des azotates s'effectue souvent dans l'eau des puits profonds, par exemple dans l'eau des puits creusés dans la craie au-dessous de l'argile de Londres, où les azotates sont très souvent complètement détruits.

Dans les égouts, la putréfaction s'établit rapidement, les azotates disparaissent, et d'une façon si complète qu'il est inutile d'en tenter le dosage.

De ces considérations générales, on conçoit l'intérêt et l'importance du dosage de la matière organique, par suite des relations qui existent entre son abondance et la vie bactérienne.

Si la matière organique conservait son état primitif, constituant un principe défini, il serait facile d'établir des procédés d'extraction qui donneraient la substance suffisamment pure pour une analyse. Mais comme nous l'avons vu dans ce qui précède, nous savons qu'elle est en voie de transformation continuelle et que son dédoublement engendre, comme celui des matières complexes, des corps qui

sont gazeux, volatils et fixes ; en laissant de côté les premiers, il reste les composés volatils et fixes qui peuvent être représentés par des bases et des acides. Le plus souvent, par suite de l'activité des bactéries oxydantes, et de ce fait que la matière albuminoïde est une amide, les corps basiques disparaissent et les acides représentent généralement les seuls vestiges de la molécule organique primitive.

Autrefois, on évaluait approximativement la quantité de matière organique contenue dans une eau en calcinant le résidu de l'évaporation d'un volume déterminé de cette eau. Ce résidu était humecté à plusieurs reprises avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, calciné après chaque addition de sel ammoniacal et finalement pesé. La différence entre le poids primitif et le poids actuel donnait celui des matières organiques et aussi celui des substances volatiles.

Cette détermination devient d'autant plus incertaine qu'il y a présence d'une plus grande quantité de carbonate de magnésie et de nitrates ; cette méthode peu précise est dans ce cas sans la moindre valeur. Si ces deux sels n'existent qu'en petite quantité, le résultat obtenu par la calcination s'accorde assez bien avec celui que donnent les méthodes au permanganate que nous indiquerons plus loin.

Kubel dans son traité d'analyses donne les résultats comparatifs suivants pour 1 litre d'eau :

	I	II
Par la calcination	0,022	0,06
Par le permanganate	0,0214	0,0625

Pour les sources très riches en nitrates de Leipzig le Dr Reichardt donne les résultats suivants :

	I	II	III
Calcination	0,230	0,250	0,090
Permanganate	0,092	0,107	0.037

La calcination ne donne donc des résultats approchants et utiles que dans des circonstances particulières.

D'après Frankland, en se plaçant toujours dans des conditions identiques, on peut, par voie de comparaison, tirer du dosage du carbone seul, ou du dosage combiné du carbone et de l'azote des notions importantes.

Si l'on envisage une matière albuminoïde quelconque, d'origine animale, le rapport du carbone à l'azote est comme 1 est à 3, c'est-à-dire que pour 3 parties de carbone, la matière albuminoïde contient 1 partie d'azote ; sensiblement, ce rapport est :

$$\frac{C}{Az} = \frac{1}{3}$$

Si dans l'eau, la substance albuminoïde restait en cet état, de l'établissement des relations de C à Az, on pourrait déduire la contamination.

S'il y a contamination présente, c'est-à-dire présence de matière albuminoïde, on constatera un rapport sinon égal à 1/3, du moins voisin. Si au contraire, la contamination est passée, c'est-à-dire si l'hydrolyse est plus ou moins complète, le rapport

$\frac{C}{Az}$ sera d'autant plus éloigné de $\frac{1}{3}$ que celle-ci sera plus avancée, et l'on pourra avoir :

$$\frac{C}{Az} = \frac{1}{20} \quad \frac{1}{30} \text{ et même } \frac{1}{40}$$

Ce rapport est établi de deux manières différentes :
1° en dosant séparément les deux éléments : le carbone par combustion avec l'oxyde de cuivre, l'azote par la baryte sodée ; 2° par la méthode de combustion ordinaire des composés azotés, selon Dumas, ou toute autre modification ; du rapport du volume gazeux formé de CO^2 et Az on déduit le rapport $\frac{C}{Az}$.

Dans toutes ces transformations, comme nous l'avons fait d'ailleurs remarquer plus haut, la nature du terrain traversé par l'eau, ou de celui qui forme le fond et les parois du puits joue un grand rôle.

Si celui-ci est calcaire, l'acide carbonique formé par la combustion de la matière organique enrichit considérablement l'eau en bicarbonate calcique ; d'autre part les bactéries oxydantes trouvent un milieu suffisamment alcalin pour neutraliser leurs produits et sont alors très actives ; de sorte que dans les puits même contaminés, creusés dans le calcaire, il est fréquent de trouver très peu d'azote albuminoïde, encore moins d'ammoniaque libre et de nitrites, mais des nitrates en abondance et des acides gras. La détermination du rapport $\frac{C}{Az}$ ne saurait donc s'appliquer avec avantage à toutes les eaux (Causse : *Précis d'hydrologie*) ; pour que le résultat obtenu soit

positif, il est indispensable qu'une partie de la matière albuminoïde reste dans son état primitif, ce qui ne peut être réalisé que dans un milieu réducteur et très riche en matières organiques, comme l'eau d'égout dans l'égout lui-même.

On ne peut donc conclure, sur la contamination, du rapport $\frac{C}{Az}$ des données importantes que dans des conditions particulières et exceptionnelles ; c'est pour cela que la détermination de la matière organique par les méthodes que nous indiquons au chapitre suivant est préférable.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

La plupart des procédés de dosage sont basés sur la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques d'un volume déterminé d'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Comme source d'oxygène, on emploie le permanganate de potassium, que l'on fait agir sur l'eau, tantôt à 27°, tantôt à l'ébullition.

La quantité d'oxygène absorbé se déduit par différence du poids introduit et du poids trouvé après son action sur l'eau.

Le permanganate de potassium ayant pour formule $\text{K}^2\text{Mn}^2\text{O}^8 = 316$, se décompose suivant l'équation :



Une molécule de ce sel cède 5 atomes d'oxygène ou 80 parties de ce gaz, d'où il suit que 3 gr. 95 de permanganate correspondent à 1 gramme d'oxygène.

C'est Forshammer qui le premier a donné le principe de la méthode perfectionnée plus tard par Letheby et plusieurs auteurs ; de toutes les modifications apportées, deux sont restées : l'une est connue sous le nom de méthode de Tidy, la seconde sous le nom de procédé Kubel-Tiemann.

Méthode de Tidy. — Elle comporte trois dosages différents, le premier a pour but d'établir la quantité d'oxygène disponible dans un volume donné de solution de permanganate et de le reporter sur une solution d'hyposulfite de sodium ; dans le second on dose l'oxygène absorbé par l'eau après quinze minutes de contact ; le troisième, considéré comme intéressant plus particulièrement la matière organique, est effectué au bout de quatre heures.

Ces deux dernières opérations sont motivées par les substances en solution dans les eaux polluées ; on estime que le premier titrage correspond aux sels minéraux réduisant le permanganate : nitrites, sulfures, sels ferreux ; le second à la matière organique totale, dont l'action plus lente exige un contact beaucoup plus prolongé.

Les auteurs diffèrent un peu entre eux relativement au temps que l'échantillon d'eau doit rester soumis à l'action du permanganate de potassium.

Il est certain que si l'eau renferme certains agents de réduction, comme les azotites, les sels ferreux, l'hydrogène sulfuré, le réactif sera immédiatement réduit.

Tidy se montre disposé à considérer la réduction qui se manifeste au bout de trois minutes en l'absence

du fer et de l'hydrogène sulfuré comme due aux azotites.

Le même auteur propose de faire deux observations, la première au bout d'une heure, et la seconde après trois heures de contact à la température ordinaire du laboratoire, 16° C.

Frankland considère ce procédé comme la meilleure méthode volumétrique, mais il se contente d'une seule observation de trois heures à la température ordinaire.

D'après Dupré, il vaudrait mieux adopter comme le Comité des eaux de la société des analystes publics d'Angleterre, deux périodes, l'une de quinze minutes, l'autre de quatre heures pour la durée des opérations en fixant la température à 80° Fahr. ou 27° C.

Relativement au procédé et par suite d'expériences faites par Dupré (*Analyst*), VII, page 1), ce dernier conclut :

1° Pratiquement la décomposition du permanganate de potassium ne se manifeste pas au bout de quatre heures quand on fait digérer en vase clos à 80° Fahr. de l'eau parfaitement pure avec la quantité ordinaire d'acide sulfurique.

En opérant en vase clos, on évite l'influence réductrice des poussières atmosphériques.

2° Le titrage de l'hyposulfite et du permanganate primitivement, puis de temps en temps, doit se faire en vase clos, exactement comme l'analyse de l'eau, parce qu'il a été constaté, que lorsque le titrage est effectué lentement à vase ouvert, il faut moins d'hyposulfite qu'en opérant en vase clos.

Ce résultat tient probablement à une légère perte d'iode évaporé.

3° Quand on opère sur de l'eau très pure, on n'observe pratiquement pas de différence quand la température s'élève ou s'abaisse, les mêmes résultats étant obtenus à 0° et à 27°.

D'un autre côté, avec les eaux polluées, plus grande est la pollution organique, plus grande est la différence dans la quantité d'oxygène absorbé suivant la température.

4° Relativement au temps, il est constant que l'on observe très peu de différence dans les bonnes eaux après trois ou quatre heures de digestion ; mais au bain d'eau chaude, on constate souvent une augmentation considérable pendant la dernière heure.

Il semblerait donc que la durée de quatre heures ne serait pas suffisante.

Les solutions nécessaires au dosage sont :

Solution de permanganate de potassium. — On dissout 0 gr. 395 de permanganate pur et sec dans l'eau distillée pure, on complète ensuite au volume de 1 litre, ou plus simplement, on mesure 125 c.c. de solution de permanganate contenant 3 gr. 16 de ce sel au litre et complétant à 1.000 c.c. On obtient ainsi une solution qui sous le volume de 1 litre correspond à 0 gr. 10 d'oxygène, par conséquent 1 c.c. = 0 gr. 0001 de ce métalloïde.

Solution d'hyposulfite de sodium. — On dissout 1 gramme d'hyposulfite de sodium pur dans l'eau

distillée, on verse cette solution dans un ballon jaugé de 1 litre, on complète ce volume.

Solution d'iodure de potassium. — Dans 80 c.c. d'eau distillée, on dissout 1 gramme d'iodure pur puis on parfait le volume de 100 c.c.

Acide sulfurique au 1/4. — On mélange avec précaution 1 partie d'acide sulfurique, exempt de composés nitrés, avec 3 parties d'eau distillée.

Empois d'amidon. — Dans une capsule de porcelaine, on délaie cinq parties d'amidon avec un peu d'eau, puis on ajoute de l'eau distillée environ 600 c.c., on fait bouillir en agitant sans cesse jusqu'à éclaircissement du mélange, on laisse refroidir, on décante dans un flacon, on ajoute quelques décigrammes de fluorure de sodium.

Fixation du titre de l'hypo-sulfite. — Dans un flacon de 300 c.c. à large ouverture, bouchant à l'émeri, bien rincé à l'acide sulfurique, puis à l'eau distillée, on verse successivement 250 c.c. d'eau distillée bouillie et pure, 10 c.c. de permanganate, 10 c.c. d'acide sulfurique au 1/4, on ferme, on agite; au bout de quelques minutes, on introduit 4 à 5 c.c. de la solution d'iodure, la burette étant garnie d'hypo-sulfite, on titre.

Lorsque la coloration jaune de la solution est fortement atténuée et sur le point de disparaître, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon, qui doivent colorer le liquide en bleu, et l'on continue à verser

l'hyposulfite jusqu'à ce que toute teinte bleue ait disparu ; on saisit facilement le moment du virage si le vase repose sur un fond blanc ; on effectue la lecture.

Soit V le volume trouvé, il correspond à 10 c.c. de permanganate, et d'après son titre à 0 gr. 001 d'oxygène actif.

Détermination de la quantité d'oxygène absorbé par une eau quelconque. — Dans un flacon semblable au précédent (A) lavé avec soin, on verse 250 c.c. d'eau à analyser, 10 c.c. de permanganate, 10 c.c. d'acide sulfurique étendu, on bouche et on abandonne au repos.

Dans un troisième flacon (B), on introduit également 250 c.c. d'eau, 10 c.c. de permanganate et autant d'acide sulfurique au 1/4.

Après quinze minutes de contact, on détermine la quantité de permanganate décomposé dans le flacon A ; pour cela on verse de l'iodure de potassium, 4 à 5 c.c., on titre ensuite avec l'hyposulfite de sodium.

Soit V_1 le volume trouvé, il représente la quantité de permanganate qui n'a pas été décomposé par les réducteurs minéraux, hydrogène sulfuré, sulfure, nitrites et protoxyde de fer. La différence ($V - V_1$) correspondra à la partie décomposée et l'oxygène absorbé se déduira de la relation suivante :

$$\frac{V}{V - V_1} = \frac{1 \text{ mgr.}}{x} ; \quad x = \frac{(V - V_1) \times 1 \text{ mgr.}}{V} = p$$

Comme on a opéré sur 250 c. c., $p \times 4$ = oxygène absorbé par les réducteurs minéraux au litre. La

troisième détermination s'effectue, comme il a été dit, après quatre heures de contact avec le contenu de B; on ajoute l'iodure, ou titre avec l'hyposulfite dans les mêmes conditions que ci-dessus.

On obtient un volume d'hyposulfite V_2 et la différence $(V - V_2)$ intéressera les substances réductrices d'origine minérale et organique.

Pour avoir la quantité d'oxygène correspondant à l'ensemble, il suffira d'écrire une proportion semblable à la précédente, mais en remplaçant $V - V_1$ par $V - V_2$, on aura donc :

$$\frac{V}{V - V_2} = \frac{1 \text{ mgr.}}{x}; \quad x = \frac{(V - V_2) \times 1 \text{ mgr.}}{V} = p'$$

et $p' \times 4 =$ oxygène absorbé par les réducteurs minéraux et la matière organique de 1 litre d'eau.

Si maintenant, on retranche de $4p'$, $4p$, la différence $(p' - p) \times 4 =$ l'oxygène absorbé par la matière organique seule.

Procédé Kubel-Tiemann. — Cette méthode repose également sur l'oxydation des matières réductrices de l'eau par le permanganate de potassium en présence de l'acide sulfurique, mais au lieu d'opérer à 27°, le dosage est effectué à l'ébullition, afin d'assurer une oxydation plus complète.

Les solutions nécessaires au dosage sont :

1° *Solution titrée de permanganate de potassium, dont 1 c.c. correspond à 0 gr. 0001 d'oxygène actif, ou solution A.* Cette solution est la même que la précédente (p. 15).

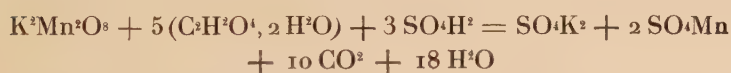
2° *Solution forte d'acide oxalique, correspondant à une solution de permanganate à 15 gr. 8 au litre.*

On choisit de l'acide oxalique pur, en cristaux non effleuris, représentant l'hydrate à deux molécules d'eau $C^2H^2O^4, 2 H^2O$, on les comprime fortement entre des doubles de papier à filtrer, pour éliminer l'eau d'interposition.

On pèse exactement 31 gr. 5 de cet acide que l'on verse dans un ballon jaugé de 1.000 c.c. ; on dissout dans 400 ou 500 c.c. d'eau distillée ; après dissolution, on complète le volume d'un litre.

Cette solution est équivalente à celle de permanganate.

En effet, la réaction de l'acide oxalique sur le permanganate ayant lieu suivant l'équation :



316 grammes de $K^2Mn^2O^8$ correspondent à 630 grammes d'acide oxalique, et 15 gr. 8 de $K^2Mn^2O^8$ à 31 gr. 5 d'acide oxalique.

3° *Solution titrée d'acide oxalique dont 1 c.c. représente 0 gr. 0001 d'oxygène actif ou solution B.*

On mesure 25 c.c. de la solution d'acide oxalique précédente, on étend au volume de 1 litre.

Mode opératoire. — On mesure 250 c.c. d'eau, que l'on verse dans une capsule de porcelaine, on ajoute 10 c.c. de permanganate de potassium (A) et 10 c.c. d'acide sulfurique au 1/4 ; on porte à l'ébullition que l'on maintient dix minutes ; si le mélange se décolore,

on verse encore 10 c.c. ou plus si c'est nécessaire, de manière à avoir toujours une liqueur au moins rosée après le temps d'ébullition indiqué, et contenant une certaine quantité de permanganate non décomposé.

On verse ensuite 10 c.c. d'acide oxalique (B), on porte à l'ébullition, on retire la flamme, et la burette étant garnie de solution de permanganate A, on titre au rose.

Soit V le volume de permanganate obtenu, comme la solution d'acide oxalique est équivalente à celle de permanganate, ce volume indique aussi celui de la solution A qui a été décomposé par la matière organique de l'eau; et d'après son titre, la quantité d'oxygène absorbé par 250 c.c., sera $V \times 0$ gr. 0001, et $V \times 0,0001 \times 4 =$ oxygène consommé par 1 litre d'eau.

Procédé Lévy. — Il consiste à substituer dans l'opération précédente, un volume de solution saturée de bicarbonate de soude, à l'acide sulfurique.

On mesure 250 c.c. d'eau, on ajoute 25 c.c. d'une solution saturée de bicarbonate sodique et 10 c.c. de permanganate, le mélange étant contenu dans une capsule ou dans un ballon, on fait bouillir pendant dix minutes, puis on laisse refroidir, on acidifie d'abord par l'acide sulfurique au 1/4 jusqu'à décomposition complète du bicarbonate, on verse un excès de cet acide, soit 10 c.c.

La seconde partie du dosage est identique à la précédente; après avoir rendu la liqueur acide, on introduit 10 c.c. d'acide oxalique (B), on porte à l'ébulli-

tion, aussitôt ce point atteint, on éloigne la flamme, on titre au permanganate, l'on déduit l'oxygène absorbé, de la même manière qu'en liqueur acide.

Les résultats fournis par ce procédé sont le plus souvent très voisins de ceux que donne le dosage en liqueur acide.

Cependant, d'après l'auteur, dans les cas de contamination directe et abondante, alors que l'eau contient encore des substances organiques non transformées, on peut avoir des écarts significatifs.

Procédé Kubel. — Une autre méthode, due également à Kubel, est basée sur la décomposition du permanganate de potassium par le sulfate ferreux.

On peut opérer, soit en liqueur acide, soit en liqueur alcaline.

Solutions nécessaires au dosage :

1° Liqueur de permanganate dont 1 c.c. = 0 mgr. 1 d'oxygène ;

2° Solution contenant 5 grammes de sulfate ferreux pur cristallisé plus 20 c.c. d'acide sulfurique concentré par litre d'eau.

Cette liqueur n'a pas besoin d'être exactement titrée : l'essentiel est d'en mesurer toujours un volume identique ;

3° Solution saturée de bicarbonate de soude ;

4° Acide sulfurique au 1/4.

MODE OPÉRATOIRE. — a) *En liqueur acide.* — On fait bouillir 200 c.c. d'eau distillée avec 10 c.c.

d'acide sulfurique au $1/4$ et 20 c.c. de permanganate en prolongeant l'ébullition exactement pendant dix minutes et la régularisant par un tube de Gernez ou un peu de pierre ponce; on opère en même temps avec le ballon contenant 200 c.c. de l'eau à analyser, 10 c.c. d'acide et 20 c.c. de permanganate.

Au bout de dix minutes on plonge les deux ballons dans l'eau froide et quand ils sont ramenés vers 30° on verse dans chacun d'eux 20 c.c. de la solution de sulfate ferreux puis on ramène au rose avec le permanganate.

La différence entre le volume consommé par le ballon d'eau distillée et celui de l'eau à analyser est calculé à raison de $1/2$ milligramme d'oxygène par litre pour 1 c.c. de permanganate.

b) *En liqueur alcaline.* — On introduit dans un ballon 100 c.c. d'eau à analyser, et dans un autre 200 c.c. de la même eau, on ajoute dans chacun d'eux 20 c.c. de solution saturée de bicarbonate et 20 c.c. de permanganate. On fait bouillir exactement dix minutes, on fait refroidir rapidement dans l'eau froide vers 30° , on ajoute 10 c.c. de la solution d'acide sulfurique et 20 c.c. de sulfate ferreux, on ramène au rose par le permanganate et la différence entre les deux volumes est calculée en oxygène à raison de 1 milligramme par litre pour 1 c.c. de permanganate.

Il importe de remarquer, que ce titrage ne se fait en réalité que sur 100 c.c. en prenant 100 c.c. comme témoin, celui en liqueur acide se faisant sur 200 c.c.

Le Formulaire des Hôpitaux militaires de 1884 recommande d'ajouter à un demi-litre d'eau, 10 c.c. de soude caustique pure à 10 p. 100 et 10 c.c. de permanganate titré à trois, quatre grammes par litre, après vingt minutes d'ébullition au bain de sable, on laisse refroidir à 50°, on ajoute 10 c.c. d'acide sulfurique dilué de son volume d'eau et 10 c.c. d'acide oxalique $n/10$ et on titre l'excès par le permanganate. (*Agenda du chimiste*, page 232.)

De toutes ces méthodes, les résultats obtenus ont une signification très précieuse pour la classification des eaux, ces dernières décomposent d'autant moins de permanganate qu'elles contiennent moins de substances réductrices ; inversement, plus faible est la teneur de l'eau en ces dernières substances, plus sont grandes les chances de pureté.

La classification suivante, basée sur la quantité d'oxygène absorbé par 1 litre d'eau, est généralement admise aujourd'hui :

Eaux très pures : Celles qui n'absorbent pas plus de 0 gr. 001 d'oxygène.

Eaux potables : Celles qui n'absorbent pas plus de 0 gr. 002 d'oxygène.

Eaux suspectes : Celles qui absorbent de 0 gr. 003 à 0 gr. 004 d'oxygène.

Eaux impures : Celles qui absorbent au delà de 0 gr. 004 d'oxygène.

A la suite de nombreuses déterminations faites par Tidy d'une part et par Frankland d'autre part (*Water*

analysis), il existe une relation importante entre l'oxygène consommé par la matière organique et le carbone organique ou rapport C/O.

Cette relation est variable avec l'origine des eaux, mais conserverait pour des types analogues un caractère suffisamment constant pour que l'on puisse, de la quantité d'oxygène absorbé par les matières organiques, déduire celle du carbone avec une approximation suffisante.

La remarquable concordance des deux auteurs cités plus haut a conduit Woodlams Toms à faire les essais comparatifs que nous inscrivons aux tableaux suivants, page 25, montrant que l'on peut trouver un facteur constant par lequel l'oxygène consommé par la matière organique peut être traduit en carbone organique.

Il résulte de ces expériences que le multiplicateur moyen pour l'eau de rivière est 2,38 ; pour l'eau de puits profonds 5,8 ; il suffira donc de multiplier l'oxygène trouvé par le facteur 2,38 pour avoir le carbone organique dans le cas de l'eau de fleuve, et par 5,8 pour les eaux de puits profonds, les sources et les eaux dures en général.

Procédé Lenormand. — Nous mentionnerons ici, à titre d'indication, une nouvelle méthode pour doser les matières organiques dans les eaux contenant plus particulièrement des chlorures et des bromures. Ce procédé indiqué récemment par Lenormand, professeur à l'école de médecine et de pharmacie de Rennes, a pour base l'emploi du colorimètre Dubosq.

I. — EAU DE RIVIÈRE

SOURCE DE L'ÉCHANTILLON	OXYGÈNE CONSOMMÉ $\times \frac{C}{O}$	CARBONE ORGANIQUE par combustion
Eau de :		
Chelsea Company	0,098 $\times$ 2,6 =	0,256
West Middlesea Co's	0,116 $\times$ 2,5 =	0,291
Lambeth Co's	0,119 $\times$ 2,43 =	0,282
Southwark Co's	0,121 $\times$ 2,22 =	0,269
New River Co's	0,076 $\times$ 2,4 =	0,183
Chelsea Co's (2 ^e échantillon) .	0,070 $\times$ 2,69 =	0,188
Lambeth Co's —	0,119 $\times$ 1,99 =	0,234
New River Co's —	0,107 $\times$ 2,25 =	0,221

II. — EAU DE Puits PROFONDS

SOURCE DE L'ÉCHANTILLON	OXYGÈNE CONSOMMÉ $\times \frac{C}{O}$	CARBONE ORGANIQUE par combustion
Eau de :		
Kent Company	0,015 $\times$ 5,1 =	0,077
Colne Valley Co's	0,0135 $\times$ 6,9 =	0,094
Puits de la Brasserie Hadgson	0,03 $\times$ 5,3 =	0,158

Lorsqu'on veut doser à l'aide du permanganate de potassium les matières organiques dans les eaux renfermant des chlorures et des bromures alcalins, comme les eaux de mer par exemple, on arrive à des résultats nécessairement erronés ; du chlore et du brome en effet se dégagent au moment de l'addition d'acide sulfurique dans le milieu manganique et la quantité de matières organiques trouvée est de ce fait trop forte.

Le principe de la méthode est le suivant : Faire bouillir avec l'eau à analyser une solution alcaline et titrée de permanganate, en déduire ensuite par comparaison au colorimètre, avec la liqueur titrée initiale, la quantité de permanganate de potassium disparue, c'est-à-dire la quantité d'oxygène fixée sur la matière organique.

Les liqueurs nécessaires au dosage sont :

1° *Une solution de permanganate semblable aux précédentes dont 10 c.c. correspondent à 1 milligramme d'oxygène.*

2° *Une solution de bicarbonate de soude à saturation.*

Mode opératoire. — Dans un vase allant sur le feu, on introduit 100 c.c. d'eau à analyser, 10 c.c. de la solution de permanganate et 10 c.c. de la solution de bicarbonate. On fait bouillir à feu modéré pendant dix minutes, et après refroidissement, on ramène le volume à 100 c.c. avec de l'eau distillée. On laisse enfin reposer complètement, on décante la liqueur dans une des petites cuves du colorimètre et on intro-

duit dans l'autre une solution témoin faite avec 10 c.c. de la solution manganique et 90 c.c. d'eau distillée.

Il n'y a plus qu'à ramener à l'égalité de teinte.

Soit alors x la quantité de permanganate restée après l'ébullition ;

p la quantité de permanganate contenue dans les 100 c.c. du témoin ;

H_1 la hauteur sous laquelle est examinée l'eau à analyser.

H celle sous laquelle est vu le témoin.

On a :
$$x = p \cdot \frac{H}{H_1}$$

ou en remplaçant p par sa valeur :

$$x = 0,00395 \ H \ \frac{H}{H_1}$$

La quantité de permanganate disparue pendant l'ébullition sera de :

$$0,00395 - 0,00395 \ \frac{H}{H_1} \text{ ou } 0,00395 \ \frac{(H_1 - H)}{H_1}$$

Mais à 0,00395 de permanganate correspond 1 milligramme d'oxygène ; à la quantité :

$$0,00395 \ \frac{(H_1 - H)}{H_1}$$

correspondra simplement : $\frac{H_1 - H}{H_1}$ d'oxygène.

Exemple. — Soit $H_1 = 40$ millimètres, $H = 26$ mm. 4; la quantité d'oxygène fixée par 100 c.c. d'eau ; sera de :

$$\frac{40 - 26,4}{40} = 0 \text{ mgr. } 39.$$

soit au litre 3 mg. 9.

La méthode, d'après les nombreuses expériences de l'auteur, serait constante dans ses applications et l'intensité de la teinte finale obtenue conduirait, quel que soit le nombre de dosages pour un même échantillon d'eau, à des résultats toujours identiques, pourvu que les opérations aient été effectuées dans des conditions analogues.

Le procédé peut être applicable au dosage des matières organiques dans les eaux douces.

Dans le dosage des matières organiques des eaux de mer, la clarification du liquide avant l'examen colorimétrique se fait en quelques minutes, grâce à l'entraînement de l'oxyde de manganèse par le carbonate de magnésie qui se produit au cours de l'ébullition. Mais avec les eaux douces, il n'en est plus de même ; la liqueur conserve, en effet, pendant des heures entières un aspect louche qui rend impossible l'examen colorimétrique.

On peut rendre ce dernier aussi rapide que celui des eaux de mer en ajoutant à l'eau, au début, avec les autres réactifs 1 c.c. d'une solution de sulfate de magnésie à saturation ; de l'hydrocarbonate de magnésie se trouve alors formé comme précédemment et la clarification est complète au bout de dix minutes, un quart d'heure au plus.

Remarque. — En pratique, et dans le but de diminuer les causes d'erreur provenant de la lecture, il y a intérêt à examiner les liquides sous la plus grande épaisseur possible. Mais s'il est facile d'obtenir l'égalité de teinte avec des liqueurs faiblement colo-

rées, il n'en est plus de même lorsque la liqueur manganique a conservé presque entièrement sa coloration primitive.

Il est plus difficile d'arriver dans ces conditions à la teinte sensible. On tournera aisément la difficulté en introduisant dans les glissières situées entre les prismes à réflexion totale et les cylindres de verre placés au-dessous, des verres verts, dont le colorimètre est muni.

La teinte sensible nouvelle, jaune verdâtre, devient alors facile à saisir.

DEUXIÈME PARTIE

Dans cette deuxième partie où sont exposés les résultats de nos recherches, nous nous sommes proposé d'étudier l'action de l'eau oxygénée sur des eaux de qualité différente et de déduire une relation entre la pureté de l'eau et la quantité d'oxygène absorbé, dans des conditions déterminées de milieu, de température et de durée de contact.

Nos expériences comparatives ont porté sur les eaux suivantes :

1° Sur l'eau du Rhône distribuée par la compagnie et puisée à un robinet branché directement sur la conduite ;

2° Sur l'eau provenant d'un réservoir de la Faculté alimentant les travaux pratiques de pharmacologie ;

3° Sur l'eau de l'égout situé entre le pont du Midi et celui du chemin de fer quai Claude-Bernard.

Nous nous sommes servi pour tous nos essais de flacons bouchant à l'émeri, soigneusement lavés au préalable à l'acide sulfurique, rincés à l'eau distillée et stérilisés à 110°-120°.

Le volume d'eau et d'eau oxygénée diluée mis en présence pour chaque essai comparatif a été toujours identique, soit 250 c.c. d'eau et 50 c.c. d'eau oxygénée ou des multiples entiers de ce volume.

Les solutions nécessaires à nos expériences sont :

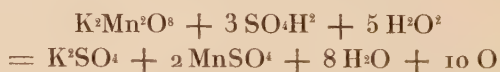
1° *Une solution de permanganate de potassium titrée à 3 gr. 95 au litre dont 1 c.c. = 0 gr. 001 d'oxygène ;*

2° *Une solution d'eau oxygénée correspondant exactement à celle de permanganate et réciproquement ;*

3° *Solution d'acide sulfurique au 1/4.*

Le calcul de l'oxygène absorbé dans les conditions que nous indiquons sera le suivant :

Le permanganate de potassium ayant pour formule $K^2Mn^2O^8$ et pour poids moléculaire 316, lorsque ce sel est mis au contact de l'eau oxygénée en présence d'une quantité suffisante d'acide sulfurique, il y a décomposition mutuelle, selon l'équation :



D'après ces faits, 316 de permanganate correspondent à 5 molécules d'eau oxygénée ou 170 de cette substance.

Or, comme notre solution de permanganate contient 3 gr. 95 de ce sel au litre, il est facile de calculer la teneur en eau oxygénée et en oxygène de cette solution.

En effet, nous avons d'abord la première relation :

$$\frac{316}{3,95} = \frac{170}{x}$$

d'où $x = 2$ gr. 125 d'eau oxygénée.

Un litre de cette solution représente donc 2 gr. 125 d'eau oxygénée réelle et 1 c.c. correspondra à 2 mill. 125.

Soit donc V le volume de notre solution de caméléon, $V \times 2$ mill. 125 représente l'eau oxygénée; la quantité d'oxygène correspondante sera déduite de la relation suivante :

$$\frac{34}{1} = \frac{16}{x}$$

d'où $x = 0$ gr. 470 facteur de transformation de l'eau oxygénée en oxygène, c'est-à-dire la quantité d'oxygène que dégage 1 gramme d'eau oxygénée. Comme l'opération précédente nous fournit le poids p de cette même eau oxygénée, $p \times 0,470 =$ quantité d'oxygène.

Par conséquent, soit P le poids d'oxygène introduit sous forme d'eau oxygénée, p le poids trouvé après action sur l'eau, la différence $(P-p)$ nous donnera la quantité d'oxygène absorbé par le volume d'eau mis en expérience.

Nous ferons remarquer que tous nos essais ont été faits dans des conditions identiques, ce qui simplifie singulièrement les calculs.

En principe, notre liqueur de permanganate est équivalente à celle d'eau oxygénée et réciproquement. Comme dans toutes nos expériences c'est sous le

volume de 50 c.c. d'eau oxygénée ou d'un multiple entier de cette quantité que nous avons opéré, le poids d'eau oxygénée introduit est égal à $50 \times 2 \text{ mg. } 125 = 0 \text{ gr. } 10625$ d' H^2O^2 réelle ou bien cette même quantité multipliée par 2, 3 ou 4 selon la quantité de solution d' H^2O^2 introduite.

Cela posé, la quantité d'oxygène introduite en prenant pour exemple 50 c.c. est donc :

$$0 \text{ gr. } 10625 \times 0,47 = 0 \text{ gr. } 049937$$

De telle sorte, que si V représente le volume de permanganate trouvé, après action de l'eau oxygénée sur l'eau mise en expérience, la relation $V \times 2 \text{ mg. } 125$ égale la quantité d'eau oxygénée restante, et la différence ($0,10625 - V \times 2 \text{ mg. } 125$) représente la partie qui a été décomposée.

Pour convertir ces valeurs en oxygène, il suffit de nous reporter à ce que nous avons dit plus haut.

Exemple. — Supposons que nous ayons mis en œuvre 50 c.c. d' H^2O^2 ; d'après ce qui a été dit, ces 50 c.c. correspondent à 49 mg. 937 d'oxygène; si donc de cette valeur, nous retranchons le produit $V \times 2,125 \times 0,47$, cette différence nous donnera la proportion d'oxygène consommé.

Si nous faisons V égal à 48 c.c. de permanganate, nous aurons la relation suivante :
 $49 \text{ mg. } 937 - 48 \times 2,125 \times 0,47 = 2 \text{ mg. d'oxygène}$ absorbé par le volume d'eau mis en expérience.

L'absorption d'oxygène, ou mieux la différence d'absorption d'oxygène entre les diverses catégories

d'eaux soumises à nos expériences, ne se manifeste que dans des conditions parfaitement déterminées.

Influence du milieu. — A la suite de nos nombreux essais, nous avons remarqué que les différences d'absorption d'oxygène entre les eaux mentionnées ne se manifeste d'une manière sensible qu'en milieu alcalin.

Nous employons dans ce but, pour chaque essai, 2 c.c. de solution de potasse au 1/3.

En milieu neutre la différence ne devient sensible, sans toutefois être très appréciable, qu'après un temps beaucoup plus long.

En milieu acide l'absorption est minime et les différences nulles.

Influence de la température. — A la température moyenne du laboratoire, toujours en milieu alcalin, l'absorption d'oxygène n'est appréciable qu'après un et plusieurs jours ; c'est la température de 40° à 45° qui nous a donné les meilleurs résultats relativement au temps de contact. Nous l'avons adoptée pour tous nos essais.

Influence du temps de chauffe. — La durée du contact de l'eau oxygénée avec les diverses catégories d'eaux a une influence considérable sur l'absorption d'oxygène ; il est évident que plus le contact est prolongé, plus l'absorption est grande, mais la différence maximum en oxygène absorbé proportionnellement au temps de chauffe paraît se manifester après cinq ou six heures à la température de 40° à 45°. (Voir tableaux page 36, 37.)

Oxygène absorbé en milieu alcalin, à la température de 45°, pendant la période d'hiver (décembre à mai), par les trois catégories d'eaux mentionnées.

Résultats comparatifs et moyens évalués en milligrammes par 1.000 centimètres cubes d'eau.

DURÉE DE CONTACT de l'eau oxygénée et de l'eau examinée	EAU POTABLE (1 ^{re} catégorie)	EAU PROVENANT D'UN RÉSERVOIR DE LA FACULTÉ (2 ^e catégorie)	EAU D'ÉGOUT (3 ^e catégorie)
1 heure	8 milligr.	10 milligr.	22 milligr.
2 heures	12 —	13 —	29 —
3 —	15 —	19 —	33 —
4 —	17 —	23 —	38 —
5 —	25 —	35 —	60 —
6 —	28 —	37 —	68 —
8 —	39 —	48 —	80 —
10 —	45 —	50 —	89 —
12 —	52 —	59 —	96 —
15 —	58 —	72 —	102 —

Oxygène absorbé en milieu alcalin, à la température moyenne du laboratoire (18°-20°), pendant la période d'hiver (décembre à mai), par les trois catégories d'eaux mentionnées.

Résultats comparatifs et moyens évalués en milligrammes par 1.000 centimètres cubes d'eau.

DURÉE DE CONTACT de l'eau oxygénée et de l'eau examinée	EAU POTABLE (1 ^{re} catégorie)	EAU PROVENANT D'UN RÉSERVOIR DE LA FACULTÉ (2 ^e catégorie)	EAU D'ÉGOUT (3 ^e catégorie)
24 heures	14 milligr.	17 milligr.	30 milligr.
2 jours	26 —	32 —	48 —
3 —	30 —	39 —	60 —
4 —	42 —	47 —	76 —

Oxygène absorbé en milieu alcalin, à la température de 45°, pendant la période d'été (juin à octobre), par les trois catégories d'eaux mentionnées.

Résultats comparatifs et moyens évalués en milligrammes par 1.000 centimètres cubes d'eau.

DURÉE DE CONTACT de l'eau oxygénée et de l'eau examinée	EAU POTABLE (1 ^{re} catégorie)	EAU PROVENANT D'UN RÉSERVOIR DE LA FACULTÉ (2 ^e catégorie)	EAU D'ÉGOUT (3 ^e catégorie)
1 heure	9 milligr.	12 milligr.	30 milligr.
2 heures	12 —	18 —	39 —
3 —	16 —	24 —	44 —
4 —	20 —	32 —	52 —
5 —	28 —	44 —	70 —
6 —	30 —	48 —	86 —
8 —	40 —	51 —	90 —
10 —	48 —	60 —	112 —
12 —	56 —	72 —	126 —
15 —	62 —	78 —	140 —

Oxygène absorbé en milieu alcalin, à la température moyenne du laboratoire (18°-20°), pendant la période d'été (juin à octobre), par les trois catégories d'eaux mentionnées.

Résultats comparatifs et moyens évalués en milligrammes par 1.000 centimètres cubes d'eau.

DURÉE DE CONTACT de l'eau oxygénée et de l'eau examinée	EAU POTABLE (1 ^{re} catégorie)	EAU PROVENANT D'UN RÉSERVOIR DE LA FACULTÉ (2 ^e catégorie)	EAU D'ÉGOUT (3 ^e catégorie)
24 heures	19 milligr.	25 milligr.	42 milligr.
2 jours	30 —	39 —	60 —
3 —	38 —	44 —	70 —
4 —	48 —	52 —	86 —

NOTA. — Des essais sur l'eau distillée pure et récente ne nous ont donné aucun résultat.

Influence des saisons. — Comme l'indiquent, d'ailleurs, les tableaux précédents, résumant les résultats comparatifs et moyens de nos dosages effectués pendant l'hiver et pendant la saison chaude, l'absorption d'oxygène varie peu relativement à la première catégorie d'eau ; elle devient bien plus sensible lorsqu'il s'agit de l'eau de pureté organique moyenne et de l'eau contaminée, deuxième et troisième catégories ; les différences sont de ce fait bien plus accusées.

De tout ce qui précède, nous pensons pouvoir conclure que l'absorption d'oxygène est proportionnelle à la qualité des eaux. Ces derniers résultats nous montrent également que la température ambiante peut devenir un des éléments principaux de la contamination, puisque l'absorption d'oxygène est plus grande pendant la période d'été que pendant la période d'hiver, où la température ne dépasse pas 10°. On se rend facilement compte, par suite de cette relation importante, pourquoi certaines eaux, potables en hiver et pendant le printemps, peuvent devenir nuisibles, tout au moins suspectes en été.

TROISIÈME PARTIE

AZOTE ORGANIQUE

Dans ce chapitre, ainsi qu'il a été dit, nous avons étudié l'influence de la température sur les variations de l'azote organique.

Avant de passer aux résultats de nos recherches, nous indiquerons sommairement les méthodes de dosage de l'ammoniaque albuminoïde.

Méthode de Wanklyn, Chapman et Smith. — Le principe de la méthode est le suivant : lorsqu'on chauffe une matière organique azotée avec du permanganate de potassium alcalin, l'azote passe à l'état d'ammoniaque.

Solutions nécessaires au dosage :

1° *Réactif de Nessler ;*

2° *Solution faible d'ammoniaque.* — On mesure 100 c.c. de solution forte d'ammoniaque, on étend au volume d'un litre avec de l'eau distillée ; 1 c.c. de cette solution correspond à 0 mg. 05 d' AzH^3 .

La solution forte est obtenue en pesant 1 gr. 5735

de chlorure d'ammonium pur et sublimé que l'on verse dans un ballon jaugé de 1 litre ; 1 c.c. de cette solution représente 0 mg. 5 d' AzH^3 .

3° *Solution alcaline de permanganate de potassium.* — On dissout 200 grammes de potasse caustique pure dans 1.250 c.c. d'eau distillée, on ajoute 8 grammes de permanganate, en cristaux choisis, on fait bouillir jusqu'à réduction à 950 c.c. après refroidissement, on complète au volume de 1 litre avec de l'eau exempte d' AzH^3 .

Mode opératoire. — Après avoir séparé l'ammoniaque libre, par plusieurs distillations successives ; en présence du carbonate de soude pur, on laisse refroidir l'eau à analyser et on ajoute au liquide de la cornue 50 c.c. de solution alcaline de permanganate, 100 c.c. d'eau distillée pure ; on chauffe et on conduit lentement la distillation.

On recueille environ 50 c.c. de liquide, on laisse refroidir, et on procède à une seconde distillation pour obtenir 25 c.c. de liquide ; on laisse encore une fois refroidir et on complète le volume de 100 c.c. par une troisième opération.

Ces distillations successives, suivies de refroidissement et par conséquent d'aération du liquide du ballon, ont pour but d'entraîner les dernières traces d' AzH^3 .

Le liquide condensé contient l' AzH^3 albuminoïde ; on en remplit un tube jaugé à 50 c.c., on ajoute 2 c.c. de réactif de Nessler et on procède au dosage colorimétrique de la façon suivante :

Dans une éprouvette de 50 c.c. ou tout autre récipient jaugé, on verse 10 c.c. de solution faible d'ammoniaque, soit 0 mg. 5 d' AzH^3 , on parfait le volume de 50 c.c. avec de l'eau distillée, on additionne le mélange de 2 c.c. de réactif de Nessler, soit B ce liquide.

Désignons par A le tube contenant le liquide condensé.

Dans un tube C semblable à A, on introduit 5 c.c. de B et de l'eau distillée, de manière que le niveau des liquides, dans les tubes A et C, soit sur le même plan, puis on compare les teintes. Supposons que la teinte de A paraisse plus foncée que celle de C, on vide C, on le remplit de nouveau avec 6 c.c. de B et de l'eau distillée en quantité suffisante pour avoir l'égalité de niveau dans les deux tubes, si la teinte jaune orangé apparaît avec la même intensité, on passe aux calculs; dans le cas contraire on vide C et on recommence l'opération avec 7 c.c. de B, et ainsi de suite, jusqu'à égalité de teinte.

Supposons l'égalité de teinte obtenue; d'une part, que l'on ait soumis à la distillation 500 c.c. d'eau et que d'autre part, il ait fallu employer 8 c.c. de B.

D'après la composition de cette solution 50 c.c. représentent 0 mg. 5 et 1 c.c. correspond à 0 mg. 01 d' AzH^3 ; comme on a opéré sur la moitié du produit de la distillation, la quantité d' AzH^3 qu'il contient sera donnée par la relation : $8 \times 0 \text{ mg. } 01 \times 2 = 0 \text{ mg. } 16$ d' AzH^3 albuminoïde, soit 0 mg. 32 au litre.

On se sert fréquemment, pour arriver aux mêmes résultats, de l'éprouvette de Hehner.

Elle se compose d'une éprouvette ordinaire montée sur un pied, munie d'un robinet à la partie inférieure et jaugeant 105 c.c.; deux éprouvettes sont nécessaires pour un dosage; l'une contient la solution à doser A, additionnée du réactif Nessler, l'autre un volume déterminé de la solution faible d'ammoniaque également additionné de réactif Nessler, en quantité suffisante pour que la teinte voisine soit cependant plus foncée que celle de la solution à doser B.

On ouvre le robinet et on laisse écouler le liquide jusqu'à ce que l'intensité dans B soit égale à celle de A.

Supposons que l'on ait fait écouler 20 c.c. de B; pleine, l'éprouvette contenait 0 mg. 5 d' AzH^3 , ou 10 c.c. de solution faible d' AzH^3 ; amenée à 100 c.c. avec de l'eau distillée, la quantité d' AzH^3 qui reste est donc égale à 0 mg. 4 et, comme les deux éprouvettes ont la même intensité, on en conclut que A contient 0 mg. 4 d' AzH^3 .

Il ne reste plus qu'à rapporter la valeur au litre.

La méthode de Wanklyn, Chapman et Smith a été l'objet de nombreuses critiques, motivées d'une part par l'action irrégulière du permanganate de potassium sur les substances albuminoïdes; l'attaque de ces substances par le permanganate est lente, progressive et toujours incomplète; d'autre part par les transformations incessantes de la matière organique au sein de l'eau.

D'après Mallet et Smart, la molécule albuminoïde primitive serait scindée en deux groupes de composés azotés; les uns cèdent facilement leur azote au per-

manganate alcalin, les autres résistent à ce réactif ; avec le temps, ces derniers subissent des modifications et sont convertis peu à peu dans les premiers. C'est dans ces faits qu'il convient de chercher la divergence des opinions sur les quantités limites d'azote organique que doivent contenir les eaux potables (Causse : *Précis d'hydrologie*).

D'après Wanklyn, lorsqu'une eau en renferme 0 mg. 1 au litre, elle est suspecte, dangereuse si la dose s'élève à 0 mg. 15.

Mason trouve cette limite trop sévère, ses recherches l'amènent à admettre une proportion de 0 mg. 079 pour les eaux franchement potables, et de 0 mg. 459 pour celles qui sont contaminées ou impures.

Mallet indique comme teneur moyenne en azote albuminoïde 0 milligr. 152 pour les eaux potables.

Leeds va plus loin en ce qui concerne les rivières américaines : la quantité d'azote oscillerait entre 0 milligr. 1 et 0 milligr. 28 sans qu'elles perdent leur qualité de potabilité.

Par suite des imperfections de la méthode au permanganate, Causse effectue le dosage de l'azote organique par destruction sulfurique du composé azoté qu'il sépare de l'eau sous forme de combinaison barytique insoluble, et détermination ultérieure de l'ammoniaque.

Ce procédé supprime les irrégularités du permanganate de potassium alcalin et donne intégralement l'azote organique.

MÉTHODE DE CAUSSE. — *Séparation de la matière azotée.* — Elle nécessite le réactif suivant que l'on prépare comme il suit :

A 900 c.c. d'eau de baryte pure, exempte de cyanure de baryum, saturée et claire, on ajoute 250 grammes de chlorure de baryum pur, après dissolution ou saturation, suivant la température ambiante; on complète le volume de 1 litre, on filtre s'il y a lieu, et on conserve le réactif dans des flacons bien bouchés.

Mode opératoire. — A un volume d'eau qui peut varier de 1 à quelques litres, on ajoute pour 1.000 c.c. d'eau, 25 c.c. du réactif précédent; on mélange bien, on ferme le vase et on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures.

Le précipité formé est séparé, lavé, introduit dans un ballon et épuisé par deux fois son volume d'une solution de carbonate de potassium pur au $\frac{1}{3}$ à la chaleur du bain-marie, pendant vingt à vingt-cinq minutes, on laisse reposer et décante sur un filtre.

Sur le résidu, on renouvelle un second épuisement avec la moitié du volume de la solution de carbonate, on filtre et on lave le précipité avec soin.

Les liquides filtrés présentent une teinte plus ou moins foncée suivant la proportion de matière organique. On les réunit, on neutralise et on acidule fortement par l'acide sulfurique, on évapore au bain-marie. Sur le résidu desséché à l'étuve et introduit dans un ballon, on verse 5 c.c. d'acide sulfurique concentré, on procède à la destruction de la matière

organique par la méthode de Kjehtdal, jusqu'à obtention d'un liquide entièrement incolore.

Le contenu du ballon est, après refroidissement, additionné de 100 c.c. d'eau distillée et porté à l'ébullition pour chasser l'acide sulfureux ; après refroidissement, on ajoute de la phtaléine et de la potasse en excès, le volume du liquide est amené à 200 c.c. environ et distillé.

On recueille d'abord 24 à 25 c.c., on laisse refroidir, on procède à une seconde distillation pour obtenir autant de produit distillé, puis à une troisième ; les liquides sont réunis, amenés au volume de 100 c.c. et l' AzH^3 qu'ils contiennent est dosée colorimétriquement avec le réactif de Nessler, comme il a été indiqué plus haut (p. 41). Du poids de l' AzH^3 , on déduit celui de l'azote.

Ainsi qu'il résulte des dosages de l'azote organique faits par Causse, sur l'eau du Rhône, et comme le résume le tableau suivant, la proportion d'azote organique contenue dans une eau de surface n'est pas fixe.

	JANVIER MARS	AVRIL MAI	JUIN OCTOBRE	NOVEMBRE DÉCEMBRE
	milligrammes	milligrammes	milligrammes	milligrammes
Azote organique pour 1.000 centim. c. d'eau	0,03	0,05	0,06 0,08	0,04
Réaction au violet de méthyle sulfureux	Positive et persistante	Positive moins accentuée	Négative ou douteuse	Positive

Elle est minimum en hiver, maximum de juin à octobre ; ces variations coïncident d'ailleurs avec l'élévation de la température ambiante.

Comme les causes de contamination ou l'apport des matières organiques pour un cours d'eau donné restent sensiblement les mêmes en toute saison, il est permis de conclure que l'augmentation est due à un arrêt de l'oxydation de l'azote organique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*).

D'après le même auteur et comme le montre également le tableau ci-dessus, il existe une relation entre la proportion d'azote organique et la réaction de l'eau sur le violet sulfureux.

Si l'on prend pour terme de pureté d'une eau son action sur le violet sulfureux, et si l'on admet qu'elle est suspecte au moment où elle perd la propriété de faire renaître la couleur primitive, on remarque une relation entre la puissance de recoloration de l'eau vis-à-vis du violet et sa teneur en azote organique.

L'eau serait inactive au violet lorsqu'elle contient 0 mg. 08 d'azote organique au litre. Ce chiffre se confond avec la constante de Mason pour la teneur limite des eaux potables en azote organique.

Nous avons étendu les recherches précédentes à l'eau de l'égout situé entre le pont du Midi et le pont du chemin de fer à Lyon, quai Claude-Bernard, et à l'eau de la Saône.

Nous avons effectué, immédiatement après filtration de l'eau, le dosage de l'azote organique par la méthode de Causse ; puis, après un, deux, trois, quatre jours de séjour à l'étuve à la température de

40°-45°, nous avons effectué de nouveau le dosage de l'azote organique ; l'augmentation de ce dernier a été constatée dans des proportions sensibles.

Nous avons opéré pour tous nos essais sur deux litres d'eau dans de grands flacons à l'émeri, soigneusement lavés à l'acide sulfurique, rincés à l'eau distillée et stérilisés à 120°. Nos expériences effectuées en mai, juin, juillet et août nous ont donné les résultats comparatifs et moyens inscrits dans les tableaux suivants :

EAU D'ÉGOUT

AZOTE ORGANIQUE pour 1.000 centim. c. d'eau	DOSAGE immédiat	APRÈS 24 heures à 45°	2 JOURS à 45°	3 JOURS à 45°	4 JOURS à 45°
	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
Mai-juin 1903 . .	1,76	2,00	2,16	2,58	2,70
Juillet-août 1903.	1,98	2,24	2,62	2,98	3,16

EAU DE LA SAONE

AZOTE ORGANIQUE pour 1.000 centim. c. d'eau	DOSAGE immédiat	APRÈS 24 heures à 45°	2 JOURS à 45°	3 JOURS à 45°	4 JOURS à 45°
	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
Mai-juin 1903 .	0,72	0,88	1,24	1,52	1,76
Juillet-août 1903.	0,80	0,92	1,36	1,60	1,92

Les résultats précédents nous indiquent qu'une eau de pureté organique moyenne et une eau impure soumises à l'action de la température de 40°-45° peuvent devenir fortement impures ; cette température favorise d'ailleurs le développement des sporogènes, bactéries que l'on rencontre spécialement dans l'eau d'égout et qui sont considérées comme des diarrhéogènes.

En même temps, ainsi que nous le trouvons dans un mémoire paru récemment (*Bulletin de la Société chimique*, juillet 1903), l'ammoniaque libre diminue, les nitrates disparaissent, leur azote est très certainement employé à l'édification de nouvelles molécules organiques parmi lesquelles se trouvent très probablement des toxines.

QUATRIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

Des faits que nous venons d'exposer et qui concernent deux ordres de dosages bien différents, l'un s'adressant à l'oxygène consommé par une eau dans les conditions établies dans cette thèse, l'autre s'adressant au dosage de l'azote organique, à ses variations et à ses relations avec la contamination des eaux, nous pensons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° En milieu alcalin, l'absorption de l'oxygène dépend de la teneur de l'eau en matières organiques.

2° Étant donnée une eau de qualité médiocre, si l'on compare la quantité d'oxygène absorbé avant et après son séjour à l'étuve à 45°, on trouve une augmentation notable et d'autant plus grande que l'eau est plus impure.

D'autre part, si l'on soumet une eau pure au même traitement, l'augmentation de la quantité d'oxygène est relativement faible.

Dans tous les cas, on observe un écart considérable entre les données fournies par une eau pure et une eau impure dans les mêmes conditions.

3° La proportion d'oxygène absorbé, toujours pour une même eau, varie avec les saisons ; d'une manière générale, si nous nous en tenons aux résultats inscrits dans ce travail, le pouvoir absorbant serait minimum pendant une période qui s'étend de janvier à juin et maximum de juin à octobre (voir tableaux, pages 36 et 37).

4° Le dosage de l'azote organique nous montre ce fait important, déjà signalé par Causse, que les variations sont également fonction de la température et partant des saisons.

En résumé, nous pouvons dire que lorsque l'azote organique augmente, le pouvoir absorbant de l'eau pour l'oxygène suit la même progression.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
FLORENCE.

Vu :

LE DOYEN,
LORTET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ.

BIBLIOGRAPHIE

FRANKLAND. — Water analysis.

EHRESH. — *Chem. News*, LXII, p. 203.

C.-B. FON. — MASON : Examination of water.

FRÉSÉNIUS. — SUTTON : Man. anal. chim. vol.

LEDDS. — SUTTON : Man. anal. chim.

MALLET. — National Board of Health.

MASON. — Examination of water.

REICHARDT (d'Iéna). — Guide pour anal. de l'eau.

SUTTON. — Man. anal. chim.

LÉVY. — *Annuaire de Montsouris*.

CAUSSE. — Précis d'hydrologie.

VILLIERS. — Précis anal. quant.

ROBERT WARINGTON. — *Journal of the chemical Society*, t. XXXIX,
p. 229.

Agenda du chimiste, page 232.

DESFOURNIAUX. — Thèse, décembre 1902.

MOMPLOT. — Thèse, janvier 1903.

Bulletin de la Société chimique, juillet 1903.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1900, 1901, 1902, 1903.

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK ET C^{ie}

Rue de la Méditerranée, 8
